Kondensation des Äthylencyanid mit Oxalester.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Paul Berg

aus Stralsund.

ACAD. LUDWIG. BIBL.

Würzburg.
C. J. Becker's Universitäts-Buchdruckerei.
1905.

Von der Fakultät angenommen am 28. Oktober 1905.

Meinen Eltern. †

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. *W. Wislicenus* im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt. —

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. W. Wislicenus

für die mir bei Ausführung vorliegender Arbeit in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung, sowie für das mir stets in so reichem Masse geschenkte Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Im Jahre 1886 gelang es *W. Wislicenus* durch Kondensation von Oxalester mit Essigester unter Beihilfe von Natriumäthylat den Oxalessigester darzustellen[1]). Der Verlauf dieser Synthese, welche vorbildlich für die zahlreichen späteren Oxalesterkondensationen geworden ist, lässt sich durch folgende Bruttogleichung ausdrücken:

$$COOC_2H_5.COOC_2H_5 + CH_3COOC_2H_5 \xrightarrow{NaOC_2H_5} COOC_2H_5.CO.CH_2.COOC_2H_5 + C_2H_5.OH.$$

Mit Hilfe dieser Synthese sind von dem genannten Forscher selbst noch verschiedene weitere Verbindungen aufgebaut worden, indem er andere Ester mit Oxalester in Reaktion brachte[2]). Durch *Claisen* wurde das Gebiet dieser Oxalesterkondensationen dann noch dadurch erweitert, dass er dieselbe auch auf Ketone anwandte[3]). Im allgemeinen gilt als Vorbedingung

---

[1]) Berichte der deutsch. chem. Ges. XIX. 3225.

[2]) Berichte der deutsch. chem. Ges. XX. 589. (1887). Annalen 246. 306. u. a. m.

[3]) Berichte der deutsch. chem. Ges. XX. 2188. (1887).

für diese Synthesen bekanntlich die Anwesenheit einer „Methen“ (CH_2) Gruppe, in welche der Oxalester und wie *W. Wislicenus* zeigte [1]), auch die Ester anderer starker organischer [2]) Säuren unter dem Einfluss von Natriumäthylat eingreifen. Die Methengruppe erweist sich jedoch nur dann reaktionsfähig, wenn eine doppelte oder dreifache Bindung in Nachbarstellung steht. [3])

Ist das Gebiet dieser Synthesen somit ein sehr grosses, so wollen wir in Nachstehendem nur diejenigen Substanzen in unsern Betrachtungskreis ziehen, welche eine dreifache Bindung in Form der Cyangruppe ($C\equiv N$) in Nachbarschaft der CH_2-Gruppe enthalten.

Erlenmeyer junior kondensierte Phenylacetonitril oder Benzylcyanid mit Oxaläther und Natriumäthylat und erhielt:

$$C_6H_5.CH.CN.$$
$$|$$
$$CO.COO.C_2H_5$$ [4])

Später veröffentlichte *Volhard* in einer Arbeit die Kondensation von Oxaläther mit zwei Molekülen Benzylcyanid, bei welcher er ziemlich glatt die Verbindung *):

*) Siehe folgende Seite oben.

---

[1]) W. Wislicenus u. A. Boeckler. Annalen 285. 11.

[2]) Auch Salpetersäure lässt sich in analoger Weise kondensieren. W. Wislicenus u. A. Endres. Berichte d. deutsch. chem. Ges. **33**. 773. (1900).

[3]) Vergl. W. Wislicenus. Berichte der deutsch. chem. Ges. XXX. 1479. (1897) und Ber. XXXIII. 771. Ann. 285, 11. Anmerkung 2.

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXII. 1483. (1889).

*) $C_6H_5.C.CN.$
$\|$
$C.ONa$
$|$
$C.O.Na$
$\|$
$C_6H_5.C.CN.$

erhielt [1]).

Schliesslich sei noch auf eine Arbeit von *E. v. Meyer* und *Fleischhauer* hingewiesen, welche über Kondensation von Estern und Nitrilen mittelst Natriumäthylat handelt [2]).

E. v. Meyer und *Fleischhauer* kondensierten, allerdings mit sehr schlechten Ausbeuten, Acetonitril, mit Oxalester und Natriumäthylat und bekamen die Natriumverbindung des Cyanbrenztraubensäureesters.:

$COO.C_2H_5$
$|$
$C.ONa$
$\|$
$CH.C.N.$

Der freie Ester konnte nicht isoliert werden. Ganz erfolglos waren dagegen die Kondensationsversuche von Propylcyanid, Isoamylcyanid und Cyanessigsäure mit Oxalester.

In den theoretischen Betrachtungen über das verschiedene Verhalten der untersuchten Nitrile führen *E. v. Meyer* und *Fleischhauer* die Reaktionslosigkeit der homologen Acetonitrile darauf zurück, dass die Alkyle, welche bei den höheren Acetonitrilen in Be-

---

[1]) Annalen 282. Seite 1 und ff.
[2]) Journal für prakt. Chemie 47. Seite 375. (1893).

tracht kommen, stärker positiv sind, als das Wasserstoffatom des Acetonitrils, dessen Stelle sie einnehmen und deshalb die CH_2 Gruppe weniger reaktionsfähig machen. Diese Annahme findet ihre Bestätigung in der Tatsache, dass bei Einführung der negativen Phenylgruppe in das Acetonitril, also das Phenylacetonitril, wie oben angegeben, glatt mit Oxalester reagiert. —

Uns schien nun ein aliphatisches Nitril besonders günstig für die Oxalesterkondensationen, nämlich das Äthylencyanid, welches zwei CH_2-Gruppen enthält, denen jedesmal eine (C≡N) Gruppe benachbart ist.

$$\begin{array}{l} CH_2.CN \\ | \\ CH_2.CN. \end{array}$$

Allgemeiner Teil.

Meine Aufgabe sollte sein:

1. Das Verhalten des Aethylencyanids bei der Kondensation mit Oxalestern und Natriumalkoholat festzustellen.

2. Die entstandenen Verbindungen näher zu untersuchen und

3. durch Spaltungsversuche und Darstellung von charakteristischen Derivaten die Struktur der Kondensationsprodukte zu ermitteln.

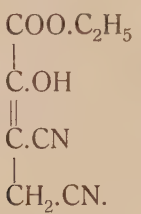
Die Kondensation von Äthylencyanid mit Oxaläthylester und Natriumäthylat verläuft, nachdem die besonderen Bedingungen durch zahlreiche Versuche festgelegt wurden, ziemlich glatt.

Der Vorgang lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:

$$\begin{array}{l} CH_2.CN \\ | \\ CH_2.CN \end{array} + \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + C_2H_5ONa =$$

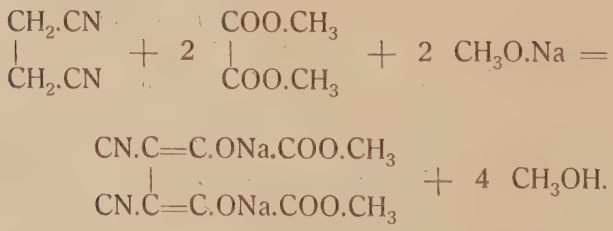
$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ C{=}C.ONa.COO.C_2H_5 \\ | \\ CH_2.CN \end{array} + 2\,C_2H_5.OH.$$

Der freie Ester hat die Zusammensetzung:

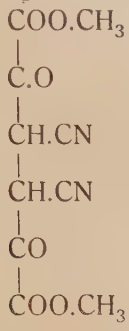


Wie aus dieser Formel ersichtlich, reagiert stets nur ein Molekül Oxalester und ein Molekül Äthylencyanid mit einander, indem der Oxalester nur in eine CH_2-Gruppe eingreift. Sämtliche Versuche, auch die zweite CH_2-Gruppe zur Reaktion zu bewegen, durch Anwendung von zwei Molekülen Oxaläther und zwei Molekülen Natriumäthylat auf ein Molekül Äthylencyanid, — oder durch nochmalige Kondensation des Äthylencyanidoxalesters mit Oxaläther, schlugen fehl. —

Anders war das Verhalten des Oxalsauren-Methyls und Äthylencyanids bei Gegenwart von Natriummethylat. Trotzdem gleiche Moleküle der Komponenten angewendet wurden, verlief die Reaktion nach folgender Gleichung:



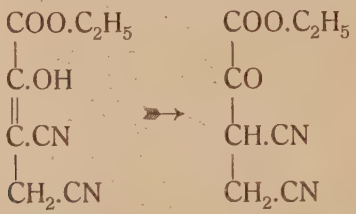
Der freie Ester zeigte die Zusammensetzung:



Kein anderer Körper konnte neben diesem erhalten werden, es musste demnach die Reaktion nur zwischen einem Molekül Äthylencyanid und zwei Molekülen oxalsaurem Methyl stattgefunden haben. Bestätigung fand diese Annahme durch die sehr geringe Ausbeute an Kondensationsprodukt, welche sich sofort verdoppelte, wenn die Substanzen in berechneten Mengen nach obiger Gleichung zur Anwendung gelangten.

Ein besonderes Interesse nahm nun der Äthylencyanidoxalsäureäthylester für sich in Anspruch. Die intensive Eisenchloridreaktion, ferner die saure Reaktion und die leichte Löslichkeit in Natronlauge zeigten uns, dass wir es mit einem Körper in der Enolform zu tun hatten. Die nächste Frage musste demnach sein, können wir den Körper in eine andere Form überführen, die die Enolreaktionen nicht mehr gibt, und wie verhält sich der neue Körper? Diese Frage konnte alsbald entschieden werden. Haftete den ersten Umlagerungsversuchen auch noch grosse Mängel an, so zeigten diese jedoch schon, dass die Enolform beim Erhitzen auf Schmelztemperatur nicht bestehen

bleibt, da die alkoholische Lösung der Schmelze nur schwache Eisenchloridreaktion zeigt. Die späteren Versuche ergaben, dass durch kurzes Erhitzen der wässrigen Lösung des enolisierten Esters die Umlagerung



ziemlich glatt verläuft, und das neue Produkt in guter Ausbeute erhalten werden kann. Aussehen, Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse waren ganz verschieden von der Enolform [1]). Die gleiche Zusammensetzung beider Formen wurde durch die Analyse bewiesen,

[1]) Die Unterschiede gehen aus nachstehender kleinen Tabelle hervor.

	Enolform	Ketoform
1. Aussehen	farblose Blättchen	gelbe Nädelchen
2. Schmelzpunkt	102°	155°
3. Fluorescenz-erscheinung	fluoresciert nicht	fluoresciert in alkohol. Lösung
4. Löslichkeit	leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und heissem Benzol	unlöslich i. Wasser; schwer löslich in Alkohol, Äther und heissem Benzol
5. Reaktion	sauer	neutral
6. Eisenchlorid	färbt kirschrot	keine Färbung
7. Umwandlung	durch Erwärmen in Ketoform verwandelt	durch Natrium-äthylat die Enol-form gebend

und die wiederholte Bestimmung der Molekulargrösse beider Körper zeigte, dass wir es in keinem Falle etwa mit einem Polymerisationsprodukte zu tun hatten. Eisenchloridreaktion gab der neue Körper nicht im geringsten, dafür zeigte er jedoch eine gelbe Eigenfarbe und in alkoholischer Lösung eine auffallend starke, blauviolette Fluorescenz.

Wie nun in sehr vielen Fällen bei derartigen, tautomeren Verbindungen die Ketoform durch Natriumäthylat in die Enolform zurückverwandelt werden kann, so gelang es auch nach zahlreichen Versuchen, aus unserm Ketoester in befriedigender Weise Enolester darzustellen; die Ausbeuten waren jedoch durch die weitgehende Zersetzung, welche der Ester durch die verschiedenen Operationen erleidet, sehr gering. —

Das weitere Verhalten der Enol- und Ketoform in Lösungen beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde mit Hilfe der Eisenchloridreaktion nach der von *W. Wislicenus* ausgearbeiteten kolorimetrischen Methode studiert[1]). Beim Vergleiche der Farbenintensitäten wirkte das Auftreten der gelblichen Färbung der Ketoform störend; das Ergebnis dieser Untersuchungen ist im Anhang festgelegt.

Bei der Verseifung und Spaltung beider Esterformen entstand Oxalsäure neben Bernsteinsäure; „CO"-Abspaltung trat beim Erhitzen des Esters im Kohlensäurestrom nicht ein.

Von der Enolform gelang es sehr leicht Metallverbindungen darzustellen, während die Ketoform mit Metallsalzen nicht reagiert.

---

[1]) Annalen der Chemie 291. 176. (1896). Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 32. 2837. (1899).

Bei der Darstellung von Derivaten war das Verhalten beider Formen gegen Phenylisocyanat von besonderem Interesse und wurde genauer untersucht. Dieses Reagenz war von *H. Goldschmidt*[1]) vorgeschlagen worden zur Erkennung von Hydroxylgruppen. Auch bei uns versagte das Reagenz nicht. Während die Enolform unter allen angewendeten Versuchsbedingungen sehr leicht reagiert, lässt das Phenylisocyanat die Ketoform bei gewöhnlicher Temperatur auch nach monatelangem Stehen vollkommen unverändert. Erst bei Wasserbadtemperatur oder bei Gegenwart von Natriumacetat erfolgt Reaktion und es entsteht das gleiche Carbanilid, welches auch aus der Enolform mit Phenylisocyanat entsteht.

Sonderbarerweise erwies sich der Ketoester bei Anwendung allgemeiner Reagentien auf die Ketogruppe als sehr träge reaktionsfähig. Es gelang nicht, ein normales Derivat des Ketoesters darzustellen, da der Ester bei gewöhnlicher Temperatur nicht reagiert, bei Anwendung von Wärme jedoch zersetzt wird. Mit Phenylhydrazin entstand zwar eine gut krystallisierte, in Lösung aber leicht zerfallende Verbindung, — allerdings in sehr geringer Ausbeute — deren Analyse jedoch keine normale Zusammensetzung der Verbindung erkennen lässt. Leicht dagegen reagiert der Enolester mit verschiedenen Reagentien, wie Phenylhydrazin, p-Bromphenylhydrazin, Hydroxylamin, Semicarbazid und Ammoniak. Das p-Nitrobenzoylierungsprodukt wich allerdings in seinem Stickstoffgehalte etwas von der Theorie ab. Ein Bromierungsversuch

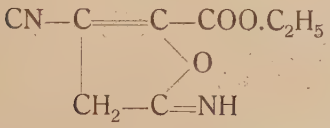
[1]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 23. 257.

zeigte, dass die Enolform, infolge der doppelten Bindung, im Gegensatz zur Ketoform, im Stande ist, zwei Atome Brom zu addieren; das entstandene Bromierungsprodukt war jedoch nicht beständig.

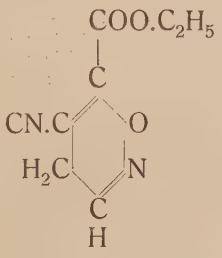
Die oben gegebene Erklärung für die Isomerie der beiden Äthylencyanidoxalsäureäthylester steht in vollem Einklang mit den bis jetzt bekannten Desmotropieerscheinungen. Etwas auffallend ist die sehr geringe Reaktionsfähigkeit der zweiten, von mir als Ketoester betrachteten Form, obwohl auch sonst in vielen Fällen bei den Enolformen eine beträchtlich grössere Reaktionsfähigkeit beobachtet worden ist. Dass aber im vorliegenden Fall ein Keton Fluorescenz zeigt und nicht, oder vielmehr nur schwer und in ganz anormaler Weise mit Phenylhydrazin reagiert, ist eine ungewöhnliche Erscheinung. Möglicherweise besitzt die Ketoform eine andere Konstitution, wozu die Formel zahlreiche Möglichkeiten bietet.

Unter diesen erscheinen mir die folgenden am meisten diskutabel zu sein, obwohl keine experimentell festgestellten Tatsachen zu ihren Gunsten angeführt werden können:

I.



II.

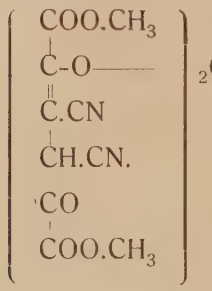


Beide Formeln können von der Enolform des Äthylencyanidoxalesters abgeleitet werden, indem man

eine Addition der Hydroxylgruppe an die Cyangruppe annimmt. Die Formel II. scheint mir eine geringe Wahrscheinlichkeit zu besitzen, sie würde aber nach einer brieflichen Mitteilung von Prof. *Kauffmann* in Stuttgart an Prof. *Wislicenus* die Fluorescenz besser erklären, da sie einen sechsgliedrigen Ring und gegenüberstehende Doppelbindung aufweist.

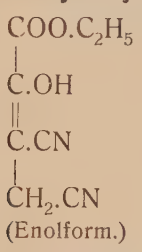
Die durch Eintritt von zwei Molekülen Oxalsäuremethylester in das Äthylencyanid entstandene Verbindung verhält sich anders, als der eben geschilderte Äthylencyanidoxalsäureäthylester. Der aus dem Natriumsalze in Freiheit gesetzte Äthylencyaniddioxalsäuremethylester zeigt keine Eisenchloridreaktion, auch keine Fluorescenzerscheinung. Versucht man diesen Ester in seine Enolform überzuführen durch Behandeln mit Natriumäthylat, so erhält man nach dem Ansäuern und Ausaethern einen Rückstand, der in alkoholischer Lösung braungrüne Eisenchloridreaktion gibt. Krystallisiert man jedoch den Rückstand aus Methylalkohol um, so erhält man den ursprünglichen Ester ohne Eisenchloridreaktion zurück. —

Mit methylalkoholischer Kupferacetatlösung gibt der Ester ein Kupfersalz, welches nur ein halbes Atom Kupfer auf ein Molekül Ester enthält:



Experimenteller Teil.

Darstellung des Äthylencyanidoxalesters.



(Enolform.)

Oxalester und Äthylencyanid kondensieren sich unter dem Einflusse von Natriumäthylat leicht zu der Natriumverbindung des Äthylencyanidoxalesters.

Zur Erlangung günstiger Ausbeuten ist jedoch die Einhaltung gewisser Bedingungen nötig, die durch viele Versuche festgestellt worden sind. —

Natriumäthylat muss zu jedem Versuche in bekannter Weise frisch dargestellt werden. Eine gewogene Menge Natrium wird in vollkommen absoluten, über Natrium destillierten Alkohol gelöst und der überschüssige Alkohol im Wasserstoffstrome aus dem Ölbade bei 200°—210° abdestilliert. Zurück bleibt das Natriumäthylat als schneeweisse Masse,

welches in diesem Zustande sofort zur Kondensation benutzt wird.

Auch Äthylencyanid und Oxalester müssen zuvor auf ihre Verwendbarkeit geprüft werden. Der Ester muss neutrale Reaktion zeigen, widrigenfalls er mit Sodalösung zu behandeln und einer Destillation zu unterwerfen ist; an beide Komponenten ist die Anforderung möglichster Trockenheit zu stellen.

Zur Ausführung der Kondensation werden 16,0 g Äthylencyanid in 29,2 g Oxalester gelöst und zu dieser Lösung 100 ccm absoluter, über Natrium getrockneter Äther hinzugefügt. Anderseits wird das Natriumäthylat (13,6 g) in einer zuvor angewärmten Reibschale zu staubfeinem Pulver verrieben und sodann in einem *Erlenmeyer*-Kolben von 1 Liter Inhalt mit 400 ccm absolutem Äther übergossen.

Nach Verschluss des Kolbens mit einem Chlorcalciumrohr erfolgt Kühlung der Mischung mittelst Eis, — während die Äthylencyanidoxalesterlösung auf drei Portionen innerhalb fünf Minuten unter Umschütteln hinzugefügt wird. Auch jetzt bleibt das Reaktionsgemisch noch eine halbe Stunde lang in der Kühlflüssigkeit stehen, um den Beginn der Kondensation möglichst hintenan zu halten, damit der Oxalester genügend Zeit findet, sich mit dem Natriumäthylat zu dem gemeinsamen Additionsprodukt zu vereinigen, welches sich in der Flüssigkeit trübe auflöst. —

Die Methode, erst Oxalester mit Natriumäthylat in Reaktion zu bringen, dann Äthylencyanid hinzuzufügen, wurde nicht angewendet, weil Äthylencyanid in Äther unlöslich und am besten deshalb gleich in dem Oxalester aufgelöst wird.

Die eigentliche Kondensation wird jetzt dadurch eingeleitet, dass man die Kühlung unterlässt; von letzterer jedoch wieder Gebrauch macht, wenn die Reaktion zu heftig wird; man kann auf diese Weise für einen regelmässigen Verlauf Sorge tragen.

Das Reaktionsgemisch bleibt ungefähr eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen und wird dann eine gleiche Zeit am Rückflusskühler auf dem Dampfbade unter häufigem Umschütteln erwärmt. Währenddessen erfolgt die Abscheidung des Natriumsalzes des Kondensationsproduktes in reichlicher Menge, und zwar ist die Ausbeute an dem gelbgefärbten, sehr hygroskopischen Produkt eine quantitative, sie betrug 42,0 g — in feuchtem Zustande — statt der berechneten 40,6 g. Zur weiteren Verarbeitung wird das Natriumsalz durch 200 ccm kalten Wassers in Lösung gebracht und die braunrote, stark alkalische Flüssigkeit durch eine Kältemischung auf -5^0 abgekühlt. Die Zersetzung mit Schwefelsäure erfolgt im Scheidetrichter und zwar in der Weise, dass die wässrige Natriumsalzlösung mit gut gekühltem Äther überschichtet, und die Schwefelsäure in kleinen Portionen unter kräftigem Schütteln hinzugesetzt wird, bis saure Reaktion eintritt. Die ätherische Flüssigkeit wird von der wässrigen getrennt und letztere noch mehrfach mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen der ätherischen Auszüge mittelst geglühtem Natriumsulfat, wird der grösste Teil des Äthers bei gelinder Wärme abdestilliert, der Rest im Vakuumexsikkator entfernt. — Es bleibt eine gelbbraune, anfangs ölige, sehr bald fest werdende Masse zurück. Die letzten anhaftenden öligen Bestandteile werden durch Absaugen an der Pumpe, dann durch

vorsichtiges Waschen mit Äther entfernt[1]). Es bleibt der Äthylencyanidoxalester als gelblich weisses Pulver in einer Ausbeute von 16 g zurück. Aus einer heissen Benzollösung (1 : 20) krystallisiert der Ester in farblosen, schmalen rhombischen Blättchen, vom Schmelzpunkte 102°. — Der Körper ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton; auch kalte Natronlauge bringt ihn sofort mit gelblicher Farbe in Lösung. Die wässrige Auflösung zeigt saure Reaktion, sie rötet blaues Lackmuspapier. Mit Eisenchlorid gibt die alkoholische Lösung des reinen Esters eine dunkel kirschrote Färbung. Die alkoholische Lösung selbst ist frisch bereitet vollkommen farblos und zeigt keine Fluorescenz; nach längerem Stehen färbt sich die Lösung gelblich und tritt nun auch eine blauviolette schwache Fluorescenz auf.

Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

0,1673 g Substanz lieferten = 0,3273 g CO_2 und = 0,0694 g H_2O.

0,2160 g Substanz lieferten = 30,0 ccm N. bei 20° C. und 732 mm Barometerstand.

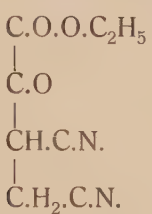
Berechnet für $C_8H_8N_2O_3$	Gefunden
C = 53,3%	C = 53,3%
H = 4,4%	H = 4,6%
N = 15,5%	N = 15,5%

Das Molekulargewicht wurde durch Gefrierpunktsbestimmung in Phenol festgestellt, vermittelst des Eykman schen Depressimeters.

[1]) Aus diesen Mutterlaugen kann durch Behandeln mit Alkohol die unten beschriebene Ketoform in ziemlich beträchtlicher Menge gewonnen werden.

Angewendete Substanz = 0,4189 g.
Angewendetes Phenol = 19,77 g.
Gefrierpunktserniedrigung Δ = 0,865°.
Gefundenes Molekulargewicht = 176,3
Berechnetes Molekulargewicht = 180,0.

Überführung der Enolform in die Ketoform.



(Ketoform.)

Schon beim längeren Erhitzen der Enolform auf Schmelztemperatur erfolgt unter Braunfärbung der Übergang in die Ketoform, da aus der Schmelze ein Körper isoliert werden kann, der einen viel höheren Schmelzpunkt als der ursprüngliche besitzt und sich durch besondere Reaktionen als die Ketoform des Aethylencyanidoxalesters charakterisiert. Bequemer und ausgiebiger erhält man ihn folgendermassen:

5,0 g Enolester werden in 100 ccm destilliertem Wasser gelöst und kurze Zeit bis auf 100° erhitzt. — Die anfangs farblose Flüssigkeit hat sich gelb gefärbt und es scheidet sich beim Abkühlen ein gelber krystallinischer Körper ab, der abgesaugt wurde. Die Mutterlauge wird wiederum kurze Zeit erwärmt und abermals erfolgt eine Krystallabscheidung. Noch ein drittes Mal kann diese Operation von Erfolg sein, bis schliesslich keine Ausscheidung mehr statthat, wo-

gegen die wässrige Mutterlauge eine dunkelbraune Färbung annimmt. Die Gesamtausbeute des neuen Körpers beträgt 4,3 g. Beim Verdunsten der Mutterlauge bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuumexsikkator verbleibt ein dunkelbrauner schmieriger Rückstand; — eine geringe Zersetzung des Esters war demnach eingetreten. Erhitzt man gleich zu Anfang die Enollösung zu anhaltend, so ist die Zersetzung eine noch weitgehendere, und die Ausbeute wird dadurch herabgedrückt. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert der Körper in mikroskopischen büschelförmigen Nadeln von gelber Farbe und vom Schmelzpunkt 155°. — Die Löslichkeit der Ketoform ist eine ganz andere, als die der Enolform. Während Wasser als Lösungsmittel garnicht in Betracht kommt, zeigt sich der Körper auch in Benzol, Äther und Alkohol bei weitem schwerer löslich, als der Enolester. — Natronlauge wirkt erst in der Wärme lösend ein. Die Eisenchloridreaktion in alkoholischer Lösung bleibt auch nach längerem Stehen vollkommen aus. Die saure Reaktion der Enolform ist verschwunden, die Lösung verhält sich gegen Lackmus neutral. Dafür zeigt die alkoholische Lösung, selbst in starker Verdünnung, starke blauviolette Fluorescenz, welche beim Erhitzen verschwindet, in der Kälte jedoch wieder auftritt; — in Benzollösung war diese Erscheinung nicht zu beobachten.

Wie schon erwähnt, kann aus den öligen Rückständen bei der Enoldarstellung ebenfalls Ketoester gewonnen werden. Nach längerem Stehen werden auch diese schmierigen Produkte fest und gelingt es durch Behandeln mit Alkohol und wiederholtes Um-

krystallisieren aus letzterem die braunschwarz gefärbten Verunreinigungen zu entfernen. —

Die Analysen des vollkommen reinen, aus verdünntem Alkohol umkrystallisierten Ketoesters ergaben nachstehende Resultate:

0,1873 g Substanz gaben = 0,3652 g CO_2 und = 0,0758 g H_2O.

0,2102 g Substanz gaben = 29,2 ccm N bei 21° C. und 740 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_8H_8N_2O_3$	Gefunden
C = 53,3%	C = 53,2%
H = 4,4%	H = 4,5%
N = 15,5%	N = 15,7%

Das Molekulargewicht wurde durch Gefrierpunktsbestimmung in Eisessig mittelst des Beckmann'schen Apparates, in Phenol mittelst des Eykman'schen Depressimeters bestimmt.

In Eisessig (16,423 g) bewirkten 0,1548 g Substanz eine Gefrierpunktserniedrigung von $\Delta = 2{,}1°$.

Berechnetes Molekulargewicht = 180,0.

Gefundenes Molekulargewicht = 175,1.

Die Depression von 0,106 g Substanz in 20,12 g Phenol betrug: Δ 0,216°, Daraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 176,5. Eine weitere Molekulargewichtsbestimmung, welche zu einer anderen Zeit mit anderer Substanz ausgeführt wurde, hatte folgendes Ergebnis:

Phenol = 11,98 g Substanz = 0,4501

Gefrierpunktserniedrigung: Δ 1,6°.

Daraus berechnet sich das Molekulargewicht = 169,1.

Umwandlung der Enolform in die Ketoform beim Stehen in Lösung.

Über die Umwandlung der Enol- in die Ketoform bei gewöhnlicher Temperatur in Lösung wird das Nähere am Schlusse angeführt. —

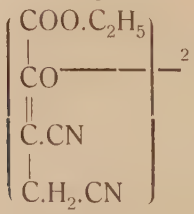
Rückverwandlung der Keto- in die Enolform.

Löst man die Ketoform unter Erwärmen in Natronlauge, so tritt nach dem Ansäuern und Ausäthern etwas Eisenchloridreaktion auf: diese Erscheinung deutet auf die Rückverwandlung in die Enolform.

Ein deutlicheres Resultat hatte folgender Versuch: 5,0 g Ketoester wurden in absolutem Alkohol gelöst und mit 2,0 g Natriumäthylat behandelt. Die Lösung hatte sich gelb gefärbt und mit Äther konnte die Abscheidung eines Natriumsalzes bewirkt werden. Dieses wurde abgesaugt und genau so verarbeitet, wie bei der Enoldarstellung angegeben. Aus der angesäuerten Lösung konnte durch Ausäthern eine geringe Menge Enolester isoliert werden, die vollkommen hinreichte, um, sowohl durch den Schmelzpunkt 102°, als auch durch die Krystallform und die intensive Eisenchloridreaktion, ihn als solchen zu charakterisieren.

Metallverbindungen der Enolform.

I. Kupfersalz.



Die Darstellung des Kupfersalzes geschieht in folgender Weise:

2 g Äthylencyanidoxalester in 30 ccm Wasser gelöst, werden mit einer wässrigen Lösung von Kupferacetat versetzt. Schon nach kurzer Zeit beginnt eine krystallinische Ausscheidung des smaragdgrün gefärbten Kupfersalzes. Die Reinigung geschieht durch Auswaschen mit Wasser, Alkohol, und Äther; die Ausbeute beträgt 75% der Theorie. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 121°; schon bei 118° tritt Bräunung ein. Die Krystalle zeigen die Form rhombischer Blättchen. In Alkohol löst sich das Kupfersalz zuerst mit gelbgrüner Farbe auf; es tritt jedoch bald Trübung ein, welche nicht wieder verschwindet. Die alkoholische Lösung gibt intensiv rote Eisenchloridreaktion. Beim längeren Stehen an der Luft geht die leuchtend grüne Farbe der Kupferverbindung etwas in gelbgrün über.

Die Kupferbestimmung geschah in der Weise, dass das Salz zuerst in Wasser gelöst und mit Salzsäure und chlorsaurem Kali behandelt wurde. Nach dem Vertreiben des freien Chlors auf dem Wasserbade wurde die Lösung genügend verdünnt und heiss mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Kupfer gelangte als Cu_2S zur Wägung.

Analyse:

0,2656 g gaben = 0,048 g Cu_2S.

0,1910 g gaben = 0,3172g CO_2 und = 0,0584 g H_2O.

0,1392 g gaben = 16,2 ccm N bei 15° und 739 mm. Barometerstand.

Berechnet für $C_8H_7O_3N_2(Cu^1/_2)$	Gefunden
Cu = 15,0%	Cu = 14,55%
C = 45,5%	C = 45,30%
H = 3,3%	H = 3,42%
N = 13,2%	N = 13,4 %.

II. Quecksilbersalz.

Quecksilberchloridlösung fällt aus der wässrigen Enollösung eine weisse Verbindung, welche unter Gelbfärbung unscharf zwischen 130°—140° schmilzt und nadelförmige Struktur besitzt. — Das Salz ist sehr zersetzlich, färbt sich an der Luft gelb, schneller beim Erhitzen mit Wasser. Der in letzterem Falle abgeschiedene Körper besitzt den Schmelzpunkt 155° und erweist sich als die Ketoform des Esters. Die Bestimmung des Quecksilbergehaltes wurde ähnlich wie bei der Kupferbestimmung vorgenommen, die Resultate liessen sich jedoch mit der Theorie nicht in Einklang bringen.

Es lieferten 0,2426 g Substanz 0,0472 g HgS.
Berechnet = 35,7% Hg Gefunden = 16,73% Hg.

Beim Übergiessen des Quecksilbersalzes mit kalter verdünnter Salpetersäure färbt es sich rot und löst sich mit hellgelber Farbe beim Erhitzen auf. Mit Silbernitratlösung versetzt, nimmt diese Lösung nur schwache Opalescenz an.

Von der Ketoform konnten Metallverbindungen nicht erhalten werden.

Verseifung und Spaltung des Athylencyanidoxalesters.

Enol- wie Ketoform werden durch Kochen mit verdünnter Natronlauge oder verdünnter Schwefelsäure verseift. Bei dem Behandeln mit Alkali tritt deutlich Geruch nach Ammoniak auf. Gleichzeitig mit der Verseifung verläuft die Spaltung des Esters in Oxalsäure und Bernsteinsäure. Der Nachweis beider Zersetzungsprodukte geschah folgendermassen:

Die alkalischen Flüssigkeiten wurden mit Salzsäure angesäuert und wiederholt ausgeäthert. Als Rückstand beim Verdunsten des Äthers verblieb eine etwas gelbliche krystallinische Masse von einem Säuregemisch, welche aus Wasser umkrystallisiert, weisse lange Nadeln bildete und den Schmelzpunkt 105° zeigte. Die Gegenwart von Oxalsäure konnte durch die üblichen Reaktionen nachgewiesen werden. Zum Nachweise der Bernsteinsäure wurde die Oxalsäure durch Erhiten zerstört, indem die Masse in ein Rohr eingeschmolzen und kurze Zeit auf 200° erhitzt wurde. Nach dem Erkalten wurde die Röhre geöffnet, wobei sich ein starker Druck bemerkbar machte; der Inhalt wurde mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung verdunstet. Nach abermaligem Aufnehmen mit Äther, Filtrieren und Verdunsten blieb ein Rückstand vom Schmelzpunkt184°. Dieser Körper sublimiert in langen Nadeln und erwies sich als Bernsteinsäure.

Ähnlich wurde der Nachweis von Oxalsäure und Bernsteinsäure in den sauren Verseifungsflüssigkeiten geführt.

Einwirkung von Phenylisocyanat auf Athylencyanid-oxalester.

$$\begin{array}{l} COO.C_2H_5 \\ | \\ CO.CO.NH.C_6H_5 \\ | \\ C.CN \\ | \\ CH_2.CN. \end{array}$$

Phenylisocyanat wurde sowohl mit der Enolform als auch mit der Ketoform in Reaktion gebracht, und zwar von verschiedenen Gesichtspunkten aus.

Die beiden ersten Versuche wurden bei Wasserbadtemperatur ausgeführt, die beiden nächsten bei gewöhnlicher Temperatur und die letzten nach den Angaben von *W. Diekmann* [1]) unter Hinzufügung einer Spur freien Alkalis. Die Versuchsanordnungen und Resultate waren folgende:

I. Bei Wasserbadtemperatur.

Eine einseitig zugeschmolzene, vollkommen trockene Röhre wurde mit 0,9 g Enolester beschickt und zu diesem 0,7 g Phenylisocyanat hinzugefügt; die Röhre wurde sofort zugeschmolzen. Ein zweiter Versuch wurde in derselben Weise mit dem Ketoester angestellt. Beide Gemische wurden nun ins Wasserbad gestellt und erwärmt. Bei dem Enolester färbte sich das Reaktionsgemisch alsbald dunkler und war nach einhalbstündigem Erhitzen der Röhreninhalt zu einer homogenen rotbraunen Masse zu-

[1]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 37. IV. S. 4627.

sammengeschmolzen. Nach weiterem Erhitzen konnte man die Abscheidung eines festen Körpers beobachten, und schliesslich wurde nach einer Stunde die ganze Masse vollkommen fest. Nun wurde die Röhre geöffnet, der Inhalt mit absolutem Äther behandelt und der Rückstand abgesaugt. Die Ausbeute betrug 0,7 g. Die zurückgebliebene weisse Substanz wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Ein scharfer Schmelzpunkt des Körpers konnte nicht festgestellt werden, denn beim Erhitzen auf 200° tritt Bräunung ein und erfolgt bei dieser Temperatur Zersetzung unter lebhafter Gasentwicklung. Die Krystalle zeigen die Form rhombischer Nadeln; unlöslich ist der Körper in Äther, Benzol, Ligroin und Wasser, leicht dagegen in Alkohol. Mit konzentrierter Schwefelsäure und einem Körnchen Kaliumdichromat behandelt, tritt eine intensiv violettrote Färbung auf, während die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure mit Eisenchlorid unverändert bleibt.

Das Resultat der Analyse war folgendes:

0,1614 g Substanz ergaben = 0,3552 g CO_2
= 0,0626 g H_2O

0,1432 g Substanz lieferten 17,8 ccm N. bei 15° C. und 736 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3O_4$	Gefunden
C = 60,2 %	C = 60,0 %
H = 4,3 %	H = 4,3 %
N = 14,1 %	N = 14,2 %.

Bei dem Ketoesterversuche war der Röhreninhalt nach zweistündigem Erhitzen vollständig krystallinisch erstarrt, ohne zuvor ganz in Lösung gegangen

zu sein. Die obere Schicht war von weisslicher Färbung, die etwas untere hatte ein gelbliches Aussehen. Nach dem Öffnen der Röhre erfolgte dieselbe Behandlung des Reaktionsgemisches, wie bei dem Enolversuche angegeben. Der von dem Äther getrennte Rückstand betrug 1,2 g. Er zeigte dieselben Eigenschaften wie das Enolestercarbanilid. Bei 200° tritt ebenfalls Zersetzung ein, die Krystallform ist dieselbe, auch die Reaktion mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure tritt intensiv auf. Die Analyse bestätigte vollkommen die Identität beider Produkte.

0,2111 g Substanz lieferten = 0,4631 g CO_2
und = 0,0844 g H_2O

0,1521 g Substanz lieferten 18,6 ccm N bei 14° C. und 738 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3O_4$	Gefunden
C = 60,2%	C = 59,9%
H = 4,3%	H = 4,4%
N = 14,1%	N = 14,1%

II. Bei gewöhnlicher Temperatur.

Die Versuche wurden in derselben Weise wie bei I. mit Enol- und Ketoester angesetzt. Beide Gemische blieben drei Monate lang sich selbst überlassen. — Während bei dem Ketoester eine Veränderung in keiner Weise zu bemerken war, konnte man bei dem Enolesterversuche nach einigen Wochen eine allmähliche Auflösung des Esters beobachten. Die Flüssigkeit färbte sich anfangs dunkler, dann rotbraun, unter gleichzeitiger Abscheidung eines festen Körpers.

Nach der oben angegebenen Zeit wurde die Röhre geöffnet. Der harzartig schmierige Inhalt des Enolesterversuches wurde mit über Natrium getrockneten Benzol behandelt, in welchem er sich zum Teil löst, beim Filtrieren jedoch einen Rückstand von 0,25 g hinterlässt. Letzterer konnte wiederum als das auch in der Wärme entstandene Carbanilid identifiziert werden. Die Ausbeute war demnach in diesem Falle nicht so ausgiebig. Die rotbraune Benzolmutterlauge roch stark nach Phenylisocyanat und wurde dieses durch Schütteln mit Wasser in Diphenylharnstoff übergeführt, welch letzterer in einer Menge von 0,32 g isoliert werden konnte. — In die wässrige Flüssigkeit war unveränderter Enolester übergegangen; die Lösung gab deutlich Eisenchloridreaktion, auch schieden sich nach einiger Zeit Krystalle von Ketoester ab, der inzwischen durch Umlagerung aus der Enolform entstanden war.

Der Röhreninhalt des Ketoesterversuches wurde einer gleichen Behandlung mit Benzol unterzogen, wobei sich zeigte, dass der Ketokörper vollkommen unverändert geblieben war, da er in quantitativer Menge zurückgewonnen wurde. Auch das angewendete Phenylisocyanat wurde als Diphenylharnstoff durch Schütteln der Benzollösung mit Wasser zur Abscheidung gebracht und gelangte als solches zur Wägung. 0,6 g Phenylisocyanat lieferten 0,55 g Diphenylharnstoff (berechnet = 0,53 g).

III. Bei Gegenwart von freiem Alkali.

Die Anordnung dieses Versuches ist nur dadurch von den vorhergehenden verschieden, dass beiden Reaktionsgemischen je 0,05 g Natriumacetat beigemengt

wurde. Die Reaktion des Phenylisocyanats mit der Enolform trat fast sofort ein und schon nach einer halben Stunde war der Röhreninhalt braunschwarz gefärbt. Die Zersetzung war in diesem Falle so heftig und ausgiebig erfolgt, dass eine Isolierung des etwa gebildeten Carbanilids nicht möglich war.

Günstiger war das Resultat bei dem Ketoester. Nach längerem Stehen wurde auch die Verarbeitung dieses Versuches vorgenommen; die Reaktion war hier genau so verlaufen wie bei I. (Wasserbadtemperatur). Beim Behandeln des Röhreninhaltes mit trocknem Benzol blieb das Carbanilid in einer Ausbeute von 1,4 g zurück. Aus der Benzolflüssigkeit konnte durch Schütteln mit Wasser kein Diphenylharnstoff abgeschieden werden; alles Phenylisocyanat war demnach in Reaktion getreten.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen war die Tatsache, dass der Enolester unter sämtlichen Bedingungen mit Phenylisocyanat reagiert, der Ketoester dagegen nur in der Wärme, oder bei Gegenwart von Natriumacetat. —

Einwirkung von para Nitrobenzoylchlorid auf Äthylencyanidoxalester.

Molekulare Mengen des Natriumäthylencyanidoxalesters und para Nitrobenzoylchlorid in absolutem Äther wurden am Rückflusskühler erhitzt. Nach Verlauf einer Stunde wurde unterbrochen. Es hatte sich ein ziemlich grosser Niederschlag gebildet, der von der ätherischen Mutterlauge getrennt wurde. Beim Behandeln mit Wasser löste sich ein beträchtlicher Teil des Rückstandes auf; das Auswaschen mit Wasser wurde so-

lange fortgesetzt, bis das Filtrat vollkommen farblos ablief. Die Masse hatte sich hierdurch etwas aufgehellt; zur weiteren Reinigung wurde nun zuerst das Wasser mittelst Alkohol auf dem Filter vertrieben, und das Auswaschen mit Äther, dem 10% Chloroform beigefügt waren, fortgesetzt. Die Waschflüssigkeit war nach dem Ablaufen fast schwarz gefärbt, wurde dann nach und nach heller, bis sie schliesslich farblos ablief. Der Rückstand sah jetzt weiss aus, mit einem etwas rötlichen Farbenton. Das Umkrystallisieren geschah aus Benzol, aus welchem der Körper in büschelförmigen Nadeln auskrystallisiert. Der Schmelzpunkt war auch nach wiederholtem Umkrystallisieren sehr unscharf bei ungefähr 160°. Leicht löslich ist die Substanz im Chloroform, Essigäther, etwas schwerer in Alkohol, Methylalkohol, Aceton; unlöslich in Äther und Ligroin. Wird das Benzoylierungsprodukt in verdünntem Eisessig gelöst und zu dieser Lösung eine essigsaure Phenylhydrazinlösung gesetzt, so scheidet sich alsbald ein Körper vom Schmelzpunkt 198° aus, welcher sich als das para Nitrobenzoylphenylhydrazin erwies. Beim Kochen des Benzoylierungsproduktes mit Natronlauge tritt Braunfärbung ein und es scheidet sich beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure ein Körper vom Schmelzpunkt 233° ab; — den gleichen Schmelzpunkt besitzt auch die para Nitrobenzoesäure.

Analyse des Körpers mit dem Schmelzpunkt cc. 160°.

0,1544 g Substanz gaben = 0,3084 g CO_2
und = 0,0476 g H_2O

0,1964 g Substanz lieferten 18,8 ccm N. bei 19° C. und 748 mm Barometerstand. —

Berechnet für $C_{15}H_{11}N_3O_6$	Gefunden
C = 54,6%	C = 54,5%
H = 3,3%	H = 3,4%
N = 12,7%	N = 11,0%

Da der Stickstoffgehalt nach dieser Analyse der Theorie nicht entspricht, wurde eine weitere Analyse mit Substanz vorgenommen, die noch einer besonderen Reinigung durch wiederholtes Fällen mit Gasolin unterzogen war. Das Resultat war folgendes:

0,0842 g Substanz gaben = 0,1681 g CO_2 und
= 0,0248 g H_2O.

0,1230 g Substanz gaben 12 ccm N. bei 19° C. und 740 mm Barometerstand.

Gefunden:

C = 54,4%
H = 3,3%
N = 11,1%.

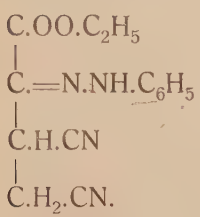
Da der Stickstoffgehalt auch in diesem Falle wieder zu niedrig ausgefallen war, wurde eine dritte Stickstoffbestimmung vorgenommen, bei der zwei lange reduzierte Kupferspiralen vorgelegt wurden: das Ergebnis wurde allerdings auch hierdurch nicht geändert.

0,1546 g Substanz gaben 14,8 ccm N. bei 19° C. und 744 mm Barometerstand.

Gefunden: 10,96% N.

Die Benzoylierungsversuche wurden nun nach anderen Methoden (mit Pyridin etc.) vorgenommen, führten jedoch zu keinem Ergebnis. Auch der Versuch Ketoester mit Benzoylchlorid in Reaktion zu bringen war erfolglos. —

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Äthylencyanid-oxalester.



(Phenylhydrazon).

1,8 g Enolester wurden in einer geringen Menge Alkohol gelöst und zu dieser Lösung 1,08 g Phenylhydrazin gefügt. — Das Phenylhydrazin war zuvor durch Umkrystallisieren aus Äther gereinigt worden und gelangte in rein weissem Zustande zur Anwendung; ein Überschuss an Phenylhydrazin war sorgsam vermieden. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen hatten sich weisse Krystalle aus dem Reaktionsgemisch abgeschieden und diese wurden nach abermaligem vierundzwanzigstündigem Stehen abgesaugt. — Aus Benzol krystallisiert der Körper in Form büschelförmiger Nadeln vom Schmelzpunkte 151°. In Äther und Ligroin ist das Hydrazon unlöslich, leicht in Chloroform und Alkohol. Die Gesamtausbeute betrug 55% der Theorie. Mit konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumdichromat oder Eisenchlorid tritt keine Reaktion ein.

Analyse:

0,1904 g Substanz gaben 0,4339 g CO_2
0,1827 g „ „ 0,0854 g H_2O
0,1310 g „ „ 23,8 ccm N.
bei 19° C. und 741 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2N_4$	Gefunden
C = 62,2 %	C = 62,1 %
H = 5,18 %	H = 5,22 %
N = 20,7 %	N = 20,7 %

Wegen der Schwerlöslichkeit des Ketoesters in Alkohol musste bei den Versuchen mit dieser Form des Äthylencyanidoxalesters und Phenylhydrazin die Menge des Lösungsmittels reichlicher bemessen werden. Die weitere Anordnungsweise wurde nach den Resultaten verschiedener Versuche wie folgt als die günstigste befunden.

Kleine Reagenzgläschen wurden mit geringen Mengen des Ketoesters beschickt, letzterer durch Erwärmen in Alkohol gelöst und zu dieser Lösung das Phenylhydrazin in geringem Überschuss hinzugefügt. Nach abermaligem kurzen Aufkochen werden die Gläschen verschlossen in einen Eisschrank gestellt. — Nach Verlauf von einigen Tagen hat sich in den Gläschen die Abscheidung eines filzig krystallinischen gelben Körpers bemerkbar gemacht. Dieser wurde abgesaugt und sehr vorsichtig aus Alkohol umkrystallisiert. Bei den Versuchen war häufig nach dem Umkrystallisieren ein Zerfall des Körpers unter Abscheidung des ursprünglich angewendeten Ketoesters eingetreten. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 125°, bei welcher Temperatur Zersetzung unter lebhafter Gasentwicklung eintritt. Schon bei 122° war Braunfärbung eingetreten.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit blutroter Farbe auf. Die Analysenresultate gaben keine Aufklärung über die Form dieser Verbindung. —

0,1616 g Substanz lieferten = 0,3812 g CO_2
und = 0,0881 g H_2O
0,1546 g Substanz lieferten = 24 ccm N. bei 19° C. und 731 mm Barometerstand. —

Dem entsprachen ein Gehalt an:

53,3% C.
5,0% H.
17,4% N.

Die Ausbeute war bei diesem Versuche äusserst gering; von 1,8 g Ester wurden 0,4 g Reaktionsprodukt erhalten. Beim Umkrystallisieren ging auch hiervon noch ein beträchtlicher Teil verloren. Zwecks eingehenderer Untersuchungen war es jedoch notwendig, den Körper in grösserer Menge zu erhalten und wurden deshalb die Versuchsbedingungen nach verschiedenen Richtungen hin geändert. Als Lösungsmittel wurde Äther, Benzol und Eisessig angewendet. Die Temperaturen wurden variiert; stundenlanges Kochen sowohl, wie Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur waren ebenso erfolglos, wie das Zusammenschmelzen von Ketoester mit dem Phenylhydrazin, ohne jegliches Lösungsmittel. Auch die Anwendung von salzsaurem Phenylhydrazin hatte kein Ergebnis. Die weiteren Versuche wurden deshalb aufgegeben. —

Einwirkung von Bromphenylhydrazin auf Äthylencyanidoxalester.

$$\begin{array}{l} COO.C_2H_5 \\ | \\ C{=}N.NH.C_6H_4Br. \\ | \\ CH.CN. \\ | \\ CH_2.CN. \end{array}$$

(Bromphenylhydrazon).

0,9 g Enolester wurden in Äther gelöst und 1 g ebenfalls in Äther gelöstes para Bromphenylhydrazin hinzugefügt. Eine Veränderung des Reaktionsgemisches war auch nach längerem Stehen nicht wahrzunehmen. Deshalb wurde der Äther verdunstet, wonach ein hellgelber schmieriger Rückstand hinterblieb, der schliesslich zu einer festen Masse erstarrte. Diese wurde mit heissem Alkohol aufgenommen, aus welchem ein Körper vom Schmelzpunkt 182° krystallisierte. Die Ausbeute war nach dieser Darstellungsmethode so unbedeutend, dass nach einer günstigeren gesucht werden musste und auch in nachstehender gefunden wurde:

0,9 g Ester wurden in 2 ccm Eisessig gelöst und mit 10 ccm Wasser versetzt. Zur Auflösung des Bromphenylhydrazins (1,0 g) diente ebenfalls Eisessig, der mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war. Nach dem Vermischen beider Lösungen machte sich alsbald eine Ausscheidung von Krystallen bemerkbar, welche nach längerem Stehen zunahm. Die Isolierung des krystallinischen Körpers geschah nach zwei Tagen. Die Ausbeute betrug 0,85 g. Aus Alkohol umkrystallisiert, zeigt der Körper den Schmelzpunkt 182°. Als Krystallform weist der Körper langgestreckte prismatische Nadeln auf; seine Lösung erfolgt leicht in Chloroform und Eisessig, schwerer in Äther und Benzol, unlöslich ist er in Wasser und Ligroin.

Analyse:

0,1962 g Substanz gaben = 0,350 g CO_2
und = 0,0708 g H_2O

0,1137 g Substanz gaben 16,1 ccm N. bei 18° C. und 736 mm Barometerstand.

0,1783 g Substanz lieferten = 0,0968 g AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4O_2Br$	Gefunden
C = 48,1%	C = 48,6%
H = 3,7%	H = 4,0%
N = 16,0%	N = 16,0%
Br = 22,9%	Br = 23,1%

Der Ketoester wurde auf gleiche Weise mit Bromphenylhydrazin zusammengebracht, nur konnten die Lösungen nicht so konzentriert gehalten werden, wie bei den Enolversuchen, wegen der Schwerlöslichkeit der Ketoform; ein Zusatz von Wasser bei dem Versuche in Eisessig war vollkommen unterblieben. Reaktion konnte nicht beobachtet, noch durch Erhitzen eingeleitet werden; es schieden sich wohl vereinzelt Krystalle ab, die jedoch den Schmelzpunkt des unveränderten Esters zeigten. Ein weiterer Versuch wurde folgendermassen ausgeführt:

Gleiche Moleküle Ketoester und Bromphenylhydrazin wurden trocken zusammengerieben und in einer Röhre erhitzt. Bei längerem Erhitzen auf 100° trat lebhafte Reaktion ein, unter Gasentwicklung und Aufblähen der Masse. Am oberen Teile der Röhre hatte sich Wasser kondensiert; man konnte auch einen äusserst starken Geruch nach Ammoniak wahrnehmen. Zurück blieb eine zähe schmierige dunkelbraune Masse, welche mit kaltem Alkohol behandelt wurde. Dabei löst sich der schmierige Teil auf, während ein grauschimmernder Körper sich abschied. Dieser wurde abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert, da kein anderes Lösungsmittel ihn zu lösen vermochte. Schmelzpunkt lag bei 240°, unter lebhafter Zersetzung und Schwärzung. Eine Stickstoffbestimmung hatte folgendes Ergebnis:

0,1694 g Substanz lieferten 20,2 ccm N. bei 16° C. und 726 mm Barometerstand; entsprachen also einem Stickstoffgehalte von 13,1%. Nach diesem Resultate vermuteten wir, dass die entstandene Verbindung eine Bromphenylhydrazinverbindung der Oxalsäure sei, welche nach den Verseifungs- und Spaltungsversuchen zu urteilen, erwartet werden konnte. Die auf ein di-para bromphenylhydrazid der Oxalsäure berechnete Menge Stickstoff stimmte mit unserm Resultate überein.

Gefunden = 13,4% N.
Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4O_2Br_2$ = 13,1%.

Da über diesen Körper noch keine Literaturangaben bestehen, wurde er, um ihn mit dem erhaltenen Produkt zu vergleichen, aus seinen Komponenten Oxaläther und Bromphenylhydrazin dargestellt:

Di-para bromphenylhydrazid der Oxalsäure.

$$\begin{array}{l} CO.NH.NH.C_6H_4Br. \\ | \\ CO.NH.NH.C_6H_4Br. \end{array}$$

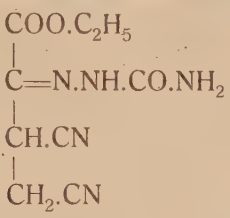
Ein Molekül Oxaläther wurde mit zwei Molekülen Bromphenylhydrazin auf dem Wasserbade in einem Schälchen erwärmt. Nach zehn Minuten war die braune Masse geschmolzen und erstarrte schliesslich nach einstündigem Erhitzen. Das Reaktionsprodukt wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 240°; die Lösungsverhältnisse waren die gleichen, wie bei obigem Versuchsergebnis, nur die Farbe der unregelmässig schüppchenartigen Krystalle war eine mehr gelbliche.

Analyse:

0,1436 g Substanz lieferten = 0,2092 g CO_2
und = 0,041 g H_2O
0,1446 g Substanz lieferten = 0,1268 g AgBr.

Berechnet auf $C_{14}H_{12}O_2N_4Br_2$	Gefunden
C = 39,2%	C = 39,7%
H = 2,8%	H = 3,1%
N = 13,1%	N = 13,4%
Br = 37,3%	Br = 37,3%

Einwirkung von Semicarbazid auf Äthylencyanidoxalester.



(Semicarbazon.)

Zur Darstellung des Semicarbazons aus dem Enolester werden 1,8 g des letzteren in wenig kaltem Wasser gelöst und mit einer Lösung von 2 g Semicarbazidchlorhydrat in Wasser versetzt. Nach Verlauf von 24 Stunden scheiden sich Krystalle aus, die von der Mutterlauge getrennt, in einer Ausbeute von 1,0 g erhalten wurden. Aus der Mutterlauge erfolgte nach abermaligem längeren Stehen eine zweite Krystallisation in einer Menge von 0,6 g. Die Gesamtausbeute betrug demnach 1,6 g. Aus Alkohol krystallisiert der Körper in Form langer weisser Nadeln. Der unscharfe Schmelzpunkt liegt etwa bei 162°; schon bei 155° rötet sich die Masse schwach. Er-

hitz man über den Schmelzpunkt hinaus, so tritt bei ca. 222° lebhafte Zersetzung unter Gasentwicklung und Braunfärbung ein. Leicht löslich ist der Körper in Eisessig, schwer, bezugsweise unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol, Chloroform und Wasser.

Die Analysenresultate waren folgende:

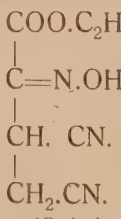
0,1042 g Substanz gaben = 0,1754 g CO_2
und = 0,0468 g H_2O

0,1144 g Substanz gaben = 28,8 ccm N bei 12° C und 743 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_9H_{11}O_3N_5$	Gefunden:
C = 45,6%	C = 45,9%
H = 4,6%	H = 5,0%
N = 29,5%	N = 29,5%.

Die Versuche, den Ketoester mit Semicarbazid in Reaktion zu bringen, wurden ebenfalls in umfangreichen Masse angestellt, schlugen jedoch auch bei diesem Reagenz fehl. —

Einwirkung von Hydroxylamin auf Äthylencyanidoxalester.



(Oxim)

0,9 g Enolester wurden in etwas Alkohol gelöst und zu dieser Lösung 0,7 g salzsaures Hydroxylamin in 10 ccm Wasser hinzugefügt.[1]) Nachdem diese Mischung 24 Stunden lang gestanden hatte, wurde

[1]) Nach Gattermann Seite 280 (1904).

dieselbe mit Wasser verdünnt; alsbald erfolgte eine reichliche Krystallausscheidung. Der abgeschiedene Körper wurde abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Das so erhaltene Oxim krystallisiert in langen büschelförmigen Nadeln vom Schmelzpunkt 110°. In Äther und Benzol ist es unlöslich, schwer löslich in Chloroform, Ligroin und Wasser, leicht dagegen in Alkohol und Eisessig.

Analyse:

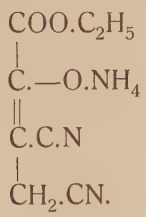
0,1410 g Substanz lieferten = 0,2538 g CO_2
und = 0,0596 g H_2O

0,1452 g Substanz lieferten = 27,8 ccm N. bei 19° C. und 735 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_8H_9O_3N_3$.	Gefunden:
C = 49,2%	C = 49,1%
H = 4,6%	H = 4,7%
N = 21,5%	N = 21,6%

Versuche, den Ketoester mit Hydroxylamin in Reaktion zu bringen wurden ebenfalls unternommen und dabei nach den in der Literatur angegebenen verschiedenen Methoden verfahren, ohne ein Ergebnis zu erhalten. Meistens war Zersetzung des Reaktionsgemisches unter Braun- bis Schwarzfärbung eingetreten.

Einwirkung von Ammoniak auf Äthylencyanidoxalester.



Eine absolut ätherische Lösung von 1,5 g Enolester wurde in der Kälte mit über Natronkalk getrocknetem Ammoniakgas behandelt. Eine Ausscheidung erfolgte nach kurzer Zeit und zwar wurde eine quantitative Ausbeute von einem Körper erhalten, der durch Addition von Ammoniak an den Enolester entstanden war.

Aus Alkohol krystallisiert der Körper in flachen Nadeln. Beim Erhitzen auf 145° fängt die Substanz an, sich zu bräunen, um sich bei 150° unter lebhafter Gasentwicklung vollkommen zu zersetzen. Mit Natronlauge übergossen, wird Ammoniak schon in der Kälte abgespalten.

Leicht löslich ist das Ammoniakadditionsprodukt in Wasser und Methylalkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin.

Analyse:

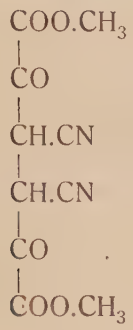
0,1163 g Substanz lieferten = 0,2076 g CO_2
und = 0,0616 g H_2O

0,085 g Substanz lieferten = 15,8 ccm N. bei 17° C. und 746 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_8H_{11}O_3N_3$	Gefunden
C = 48,7%	C = 48,7%
H = 5,6%	H = 5,8%
N = 21,3%	N = 21,4%

Der Ketoester konnte mit Ammoniak nicht in Reaktion gebracht werden; beim Einleiten von Ammoniak machte sich keine Abscheidung bemerkbar, auch blieb beim Verdunsten des Äthers reiner Ketoester zurück.

Darstellung des Äthylencyaniddioxalsäuremethylesters.



Die Kondensation von oxalsaurem Methyl mit Äthylencyanid erfolgt in ähnlicher Weise wie die Darstellung des Äthylencyanidoxalsäureäthylesters. Das oxalsaure Methyl wurde zuvor in Äther gelöst und mit Sodalösung ausgeschüttelt, um die sauren Bestandteile zu entfernen; nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung verblieb neutral reagierender Ester, welcher jetzt zur Anwendung gelangen konnte.

Bei den ersten Versuchen wurde Natriumäthylat als Kondensationsmittel benutzt; die Reaktion verlief bis zur Ausscheidung des Natriumsalzes ganz glatt. Die wässrige Lösung des Natriumsalzes gab mit Eisenchlorid tief kirschrote Färbung. Beim Ansäuern und Ausäthern der Lösung verblieben jedoch stets nur dunkelbraune ölige Massen, die beim Stehen verharzten. Bei den weiteren Versuchen wurde deshalb frisch dargestelltes Natriummethylat verwendet; mit diesem Kondensationsmittel war es möglich, durch Ansäuern und Ausäthern der wässrigen Natriumsalzlösung ein gut krystallisiertes Produkt zu bekommen.

Wie sich durch verschiedene Versuche herausstellte, konnte die Ausbeute verdoppelt werden, wenn nicht gleiche Moleküle der Komponenten in Reaktion gebracht wurden, sondern auf ein Molekül Äthylencyanid zwei Moleküle oxalsaures Methyl und zwei Moleküle Natriummethylat zur Anwendung gelangten. Da die Versuchsanordnung in einigen Punkten etwas von der Äthylencyanidoxalsäureäthyl-Kondensation abweicht, so sei hierauf in Nachstehendem hingewiesen:

5,9 g oxalsaures Methyl werden mit soviel absolutem Äther übergossen, dass die Lösung so konzentriert wie möglich ist. In dieser Flüssigkeit löst sich das Äthylencyanid (4,0 g) sehr leicht auf. Weitere 5,9 g oxalsaures Methyl werden in absolut ätherischer Lösung mit 2,7 g Natriummethylat in Reaktion gebracht. Zur Kondensation selbst werden nochmals 2,7 g Natriummethylat in fein verriebenem Zustande zu letzterem Reaktionsgemisch hinzugefügt, und die Reaktion geht nach Zusatz obiger Äthylencyanidoxalesterlösung in derselben Weise vor sich, wie bei der Äthylesterkondensation. Die Ausbeute an gelb gefärbten, etwas weniger hygroskopischen Natriumsalz betrug in feuchtem Zustande 15,5 g (statt 14,0 g berechnet). Die Ausbeute an freiem Kondensationsprodukt betrug 7,0 g. Aus heissem Methylalkohol krystallisiert der Körper in Form sechsseitiger Blättchen von goldgelber Farbe und vom Schmelzpunkt 185°. In Äthylalkohol, Eisessig und Wasser ist der Körper in der Wärme löslich, in Äther, Ligroin, Aceton, Chloroform unlöslich. Die alkoholische Lösung gibt keine Eisenchloridreaktion; auch Fluorescenzerscheinung war nicht wahrzunehmen. In Natronlauge

löst sich der Körper erst beim Erwärmen unter Gelbfärbung auf; beim Kochen dieser Lösung entweicht Ammoniak; die Lösung trübt sich durch Abscheidung eines gelblichen krystallinischen Körpers. Die alkoholische Lösung mit trocknem Ammoniak behandelt, färbt sich gelb; man bemerkt auch hier die Abscheidung eines Körpers der mit Eisessig gekocht, die Fichtenspanreaktion auf Pyrrol nicht gibt. Wird das Kondensationsprodukt mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung behandelt, so gelingt durch Zusatz von Äther die Fällung eines braunen Natriumsalzes, welches in wässrig-alkoholischer Lösung eine ziemlich starke grünlich-braune Eisenchloridreaktion gibt. Nach dem Ansäuern und Ausäthern der wässrigen Natriumsalzlösung verbleibt eine braune krystallinische Masse; mit Alkohol aufgenommen gibt diese noch eine schwache Eisenchloridreaktion; nach dem Umkrystallisieren schwindet die Eisenchloridreaktion gänzlich. Der Körper besitzt den Schmelzpunkt 185°, ist also das ursprüngliche Kondensationsprodukt.

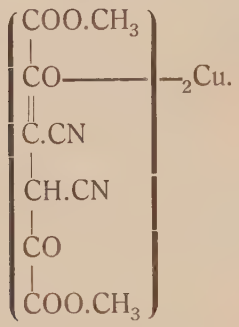
Analyse:

0,2865 g Substanz gaben = 0,5016 g CO_2
und = 0,088 g H_2O

0,1042 g Substanz gaben = 10,8 ccm N. bei 24° C. und 733 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{10}H_8O_6N_2$	Gefunden
C = 47,6%	C = 47,7%
H = 3,2%	H = 3,4%
N = 11,1%	N = 11,4%.

Kupfersalz des Äthylencyaniddioxalsäuremethylesters.



Die Darstellung des Kupfersalzes geschieht in folgender Weise:

Eine in der Kälte gesättigte Auflösung von Kupferacetat in Methylalkohol wird zu der methylalkoholischen Lösung des Äthylencyanidoxalesters hinzugefügt. Sehr bald erfolgt die krystallinische Ausscheidung eines grün gefärbten Kupfersalzes. Die Reinigung desselben geschieht durch Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther. Der Schmelzpunkt der Kupferverbindung liegt über 250° C.; bei dieser Temperatur hatte sich der Inhalt des Schmelzpunktröhrchens dunkelbraun gefärbt. Durch die gewöhnlichen Lösungsmittel, wie Alkohol und Äther, Benzol, Ligroin, Aceton, konnten die mikroskopisch kleinen nadelförmigen Krystalle nicht in Lösung gebracht werden. Beim Zusammenreiben des Kupfersalzes mit alkoholischer Eisenchloridlösung trat keine Färbung ein.

Analyse:

0,3640 g Substanz gaben = 0,0494 g Cu_2S.
0,1643 g Substanz gaben = 0,2543 g CO_2.
und = 0,0440 g H_2O.
0,1566 g Substanz gaben = 14 ccm N. bei 25° C und 736 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{10}H_7O_6N_2Cu(^1/_2)$	Gefnnden
Cu = 11,1%	Cu = 10,84%
C = 42,4%	C = 42,2 %
H = 2,5%	H = 2,9 %
N = 9,9%	N = 9,95%.

Anhang.

Versuch den Enolester mittelst $^{1}{}_{10}$ Normal-Kalilauge zu titrieren.

0,289 g Enolester wurden in destilliertem Wasser gelöst und mit $^{1}/_{10}$ Normal-Kalilauge unter Zusatz von Phenolphtalein als Indikator titriert. Schon nach Verbrauch von 1,6 ccm $^{1}/_{10}$ Normal-Lauge trat rote Färbung auf, welche nach einiger Zeit verschwand, jedoch schon nach Zusatz von 0,1 ccm Lauge wieder zum Vorschein kam. Nach Verbrauch von insgesamt 5 ccm $^{1}/_{10}$ Normallauge war die Titration vollkommen beendet; nach der Theorie hätten 16 ccm $^{1}{}_{10}$ Normal-Kalilauge verbraucht werden müssen.

Verhalten des Ketoesters beim Erhitzen.

Beim Erhitzen von 0,2016 g Ketoester auf 200° C im Kohlensäurestrom hatte sich in der vorgelegten, mit 50%iger Kalilauge gefüllten Eudiometerröhre eine kleine Gasmenge angesammelt, welche nicht mit farbloser, sondern leuchtender Flamme verbrannte; eine kleine Menge Kohlenoxyd konnte demnach jedoch zugegen sein. Als Rückstand hinterliess der Ester nach dem Erhitzen amorphe Kohle.

Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf Äthylencyanidoxaläthylester.

Sowohl Enol- wie Ketoform des Esters wurden mit gasförmiger Salzsäure behandelt, und zwar in absolut alkoholischer, als auch ätherischer Lösung; zu letzterer war ein Molekül Alkohol hinzugesetzt. Die gut gekühlten Reaktionsgemische färbten sich meistens blutrot, unter Abscheidung von Salmiak. Nach dem Verdunsten der Flüssigkeiten im Vakuumexsikkator über Natronkalk blieben dunkel gefärbte, schmierige Produkte zurück.

Einwirkung von Brom auf Äthylencyanidoxalester.

1,0 g Enolester wurde in Chloroform gelöst und mit einer Brom-Chloroformlösung versetzt, welche 40,0 g Brom auf 1 Liter Chloroform ($^1/_2$ Normal) enthielt. Bis zum Verbrauche von 22 ccm verschwand die durch den Zusatz der Bromlösung verursachte Braunfärbung, um nach weiterem Hinzufügen von Bromlösung bestehen zu bleiben. Auf ein Molekül Enolester kamen demnach zwei Atome Brom. Nach kurzer Zeit fing die Lösung des Bromierungsproduktes an der Luft an zu rauchen, durch Freiwerden von HBr, und eine Abscheidung von Salmiak machte sich bemerkbar. Der Rückstand, welcher nach dem Verdunsten des Chloroforms bei gewöhnlicher Temperatur verblieb, war braunschwarz gefärbt und schmierig und wurde auch nach längerem Stehen nicht fest. Ein zweiter Bromierungsversuch wurde bei Gegenwart von Calciumkarbonat unternommen, um die entstehende Bromwasserstoffsäure zu binden. Das über-

schüssige Brom wurde durch Schütteln mit Quecksilber entfernt. Auch dieser Versuch verlief mit demselben Endresultat wie oben. Den Ketoester mit Brom in Reaktion zu bringen, war erfolglos; ein Verbrauch von Brom war nicht zu konstatieren.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Äthylencyanidoxalester.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Benzollösung des Esters geht unter vollkommner Zersetzung des letzteren vor sich. Eine Behandlung des schwarzen zähen Reaktionsproduktes mit Wasserdampf konnte keine Abscheidung reinerer Produkte erwirken.

Reduktion des Äthylencyanidoxalesters mit Aluminiumamalgam.

Die ätherische Lösung des Äthylencyanidoxalesters wurde mit Aluminiumamalgam behandelt, welches durch Anätzen von Aluminiumfeilspänen mit Quecksilberchloridlösung erhalten wurde. Durch Zusatz einiger Tropfen Wasser wurde eine regelmässige Wasserstoffentwicklung eingeleitet und diese während eines Tages unterhalten. Die filtrierte ätherische Flüssigkeit hinterliess beim Verdunsten nicht den geringsten Rückstand. Der Aluminiumniederschlag wurde durch verdünnte Schwefelsäure in Lösung gebracht und letztere ausgeäthert. Auch beim Verdunsten dieser ätherischen Auszüge verblieb nur ein geringer, gelbgefärbter, öliger Rückstand. —

Einwirkung von Diazobenzolchlorid und diazotiertem Benzidin auf Äthylencyanidoxalester.

Diazobenzolchlorid und diazotiertes Benzidin bewirken in den mit Natriumacetat versetzten Lösungen

des Äthylencyanidoxalesters Fällung von dunkelbraun gefärbten amorphen Niederschlägen. Die Reinigung der letzteren erwies sich als sehr schwierig, da die gallertartigen amorphen Substanzen aus keinem Lösungsmittel krystallisiert zu erhalten waren, auch fraktionierte Fällungen keine Reinigung herbeiführten.

Einwirkung von Iodmethyl auf Äthylencyanidoxalester.

Während Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur und auch beim Erhitzen auf 44° (dem Siedepunkt des Jodmethyls) sich vollkommen indifferent gegen Enol und Ketoform verhält, führt es beim Erhitzen mit dem Ester im Einschlussrohr auf Wasserbadtemperatur eine teilweise Zersetzung des Esters herbei.

Auch bei der Natriumverbindung gelingt es nicht, das Natrium durch die Methylgruppe zu ersetzen; das Natriumsalz des Enolesters färbte sich zwar etwas grau, es schien jedoch überhaupt keine Reaktion eingetreten zu sein. Gearbeitet wurde in letzterem Falle in ätherischer Lösung.

Untersuchungen über das Verhalten des Äthylencyanidoxalesters in verschiedenen Lösungsmitteln unter Anwendung der, von W. Wislicenus ausgearbeiteten kolorimetrischen Methode.[1])

Behufs dieser Untersuchungen wurden drei verschiedene Lösungen in $^1/_{10}$ Normal-Stärke hergestellt durch Auflösung von je 0,18 g Enolester in je 10 ccm Alkohol, Methylalkohol und Äther. Nachdem diese Lösungen sechs Tage lang gestanden hatten, wurde

[1]) Annalen der Chemie 291, 176 (1896). Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 32. 2837 (1899).

der Vergleich vorgenommen. Die methylalkoholische erwies sich als etwas gelber gefärbt, wie die alkoholische. 2 ccm der alkoholischen Lösung mit 2 ccm Methylalkohol versetzt und mit absolutem Alkohol auf 10 ccm aufgefüllt wurden mit zwei Tropfen einer Eisenchloridlösung (1 : 50) vermischt. —

Anderseits wurden zwei Tropfen Eisenchloridlösung aus derselben Pipette zu einer Mischung von 2 ccm der methylalkoholischen Lösung mit absolutem Alkohol auf 10 ccm aufgefüllt, hinzugefügt. Diese somit ganz die gleiche Menge gelöster Substanz und Lösungsmittel enthaltenden Lösungen wurden sofort im Duboscqschen Kolorimeter mit einander verglichen. Als Einheit wurde dabei die alkoholische Lösung angenommen und aus zehn Ablesungen das Mittel gezogen. Das Verhältnis der Farbenintensitäten gestaltete sich wie folgt:

Alkohol	Methylalkohol	Verhältnis
Höhe der gleichgestellten Schicht in ccm		1 :
2	2.7	1.35
4	4.8	1.2
5	5.6	1.12
7	7.5	1.07
8	8.5	1.06
10	10.4	1.04
12	13.4	1.08
7	7.2	1.03
5	4.8	0.96
3	2.9	0.96

Es zeigte sich bei diesem Versuche ein eigentümliches Verhalten der Lösungen, während der Dauer der Vergleichungen das anfangs verschiedene Verhältnis zu einem gleichen zu gestalten. Das würde auf eine sehr rasche Ketisierung des in der ursprünglichen methylalkoholischen Lösung gebliebenen grösseren Anteils von Enolester nach dem Verdünnen mit Äthylalkohol und Versetzen mit Eisenchloridlösung hindeuten. — Nach einiger Zeit wurden die gemessenen und gefärbten Lösungen nochmals untersucht, und hatte sich das Verhältnis nicht mehr verschoben.

nach acht Tagen			nach zwölf Tagen		
Alkohol	Methyl-alkohol	Ver-hältnis	Alkohol	Methyl-alkohol	Ver-hältnis
Höhe der gleichgestellten Schicht in ccm		1 :	Höhe der gleichgestellten Schicht in ccm		1 :
3	3.1	1.03	2	2	1.
5	5.2	1.02	3	2.9	0.96
6	6.0	0.98	4	3.9	0.97
7	6.9	0.97	5	5.1	1.02
2	2.1	1.—	6	5.8	0.96
3	3.1	1.—	7	7	1.—
4	3.9	0.95	8	7.7	0.96
5	5.1	1.—	4	3.9	0.97
6	6.2	1.01	3	2.8	0.96
7	7.2	1.01	2	2.1	1.05
(Alkohol) zu (Methylalkohol) = 1 : 0.997 im Mittel			(Alkohol) zu (Methylalkohol) = 1 : 0.985 im Mittel		

Ein interessanteres Ergebnis zeitigte der Vergleich der ätherischen mit der alkoholischen Lösung. Die Verdünnung wurde analog wie bei obigem Versuche

vorgenommen: 2 ccm ätherische Lösung, mit absolutem Alkohol auf 10 ccm aufgefüllt und mit zwei Tropfen Eisenchloridlösung versetzt wurde mit der alkoholischen Lösung verglichen, von der 2 ccm mit 2 ccm Äther und absolutem Alkohol auf 10 ccm gebracht und ebenfalls mit zwei Tropfen Eisenchloridlösung vermischt waren. Das Verhältnis stellte sich wie folgt ein:

			Vergleich der gemessenen Lösungen nach acht Tagen		
Alkohol	Äther	Verhältnis	Alkohol	Äther	Verhältnis
Höhe der gleichgestellten Schicht in ccm		1:	Höhe der gleichgestellten Schicht in ccm		1:
2	1.7	0.85	2	2	1.—
3	2.3	0.76	3	3.1	1.03
4	3.0	0.75	4	4.1	1.02
5	3.5	0.70	5	5.0	1.—
6	4.4	0.73	6	6.2	1.03
7	5.5	0.78	7	7.1	1.01
8	6.3	0.78	2	2.0	1.—
4	2.7	0.67	3	3.1	1.03
3	2.2	0.73	4	4.1	1.02
2	1.5	0.75	5	4.9	0.98
(Alkohol) zu (Äther) = 1 : 0.75 im Mittel			(Alkohol) zu (Äther) = 1 : 1.01 im Mittel		

Dieser Versuch besagt, dass die Intensität der Eisenchloridreaktion nach sechstägigem Stehen der Lösungen in der ätherischen stärker auftritt, als in der alkoholischen, in letzterer die Enolform deshalb mehr zurückgegangen sein muss, wie in ersterer. Nach längerem Stehen stellt sich auch bei diesen Lösungen

das Verhältnis, wie Tabelle zeigt, wieder gleich ein. Sehr störend wirkte bei diesen Versuchen das Auftreten der gelblichen Färbung des Ketoesters, da dadurch die Farbennüancen verschieden wurden und nicht immer ein sicheres Einstellen ermöglichten; die Tabellen können deshalb kein ganz zuverlässiges Bild von dem Verhalten der Enolform in den verschiedenen Lösungsmitteln geben. — Dieselbe Schwierigkeit trat hervor, als die gelbe Färbung der Ketoform selbst benutzt werden sollte, das Verhältnis der Farbenintensitäten verschiedener Lösungen zu beobachten. Auch hier treten Verschiedenheiten in der Nüancierung der gelben Farbe auf, welche namentlich beim Einstellen kleiner Schichten sehr störend wirkt. Das Verhältnis, welches sich ergab beim Vergleich der Färbungsintensitäten einer $^1/_{10}$ Normal methylalkoholischen Lösung der Enolform mit einer $^1/_{10}$ Normal methylalkoholischen Lösung der Ketoform ist folgendes:

Die Lösungen hatten zehn Wochen gestanden.

$^1/_{10}$ Normal-Methylalkohol-Lösung der Enolform	der Ketoform	Verhältnis
Höhe der gleichgestellten Schicht in ccm		1 :
4	3.4	0.85
5	4.2	0.84
6	5.1	0.85
7	5.9	0.84
8	6.7	0.84
9	7.4	0.82
3	2.6	0.86
4	3.3	0.83
5	4.3	0.86
6	5.2	0.86

(Enolformlösung) zu (Ketoform) = 1 : 0.84 im Mittel.

Zu ersehen ist aus dieser Tabelle, dass die Umlagerung der Ketoform in die Enolform und umgekehrt nur äusserst langsam vor sich gehen muss, da, wie ersichtlich, selbst nach zehn wöchentlichem Stehen der Lösungen ein Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht war.

Weitere Untersuchungen wurden wegen der unsicheren Resultate aufgegeben.

Ausser der methylalkoholischen Lösung der Enol- und der Ketoform waren noch gleichzeitig für die kolorimetrischen Bestimmungen eine äthylalkoholische und eine ätherische Lösung der Enolform angesetzt worden. Sämtliche Lösungen wurden in der Kälte verdunstet und sollte versucht werden, quantitativ die Menge der gebildeten Ketoform in den verschiedenen Lösungen festzustellen, da eine Trennung beider Formen durch die verschiedene Löslichkeit in Wasser gegeben ist. Aber auch hier zeigten sich Schwierigkeiten, die keine genauen Resultate zuliessen. Die Lösungen der Enol- wie Ketoform waren nicht ohne Zersetzung geblieben; bei der ätherischen Enollösung hatte sich die Wandung des Kölbchens mit einem braunschwarzen Überzug bedeckt; die andern Lösungen hinterliessen keine reinen krystallisierten Körper, sondern braun gefärbte schmierige Produkte. Aus sämtlichen Lösungsrückständen gelang es Ketoform in geringer Menge zu isolieren, während die Enolform durch die Eisenchloridreaktion deutlich nur in den Rückständen der ätherischen und der methylalkoholischen Enollösung nachgewiesen werden konnte. Die methylalkoholische

Lösung der Ketoform zeigte nur sehr schwache Eisenchloridreaktion, bei der äthylalkoholischen Lösung der Enolform trat die Reaktion überhaupt nicht mehr auf. —